

18.11.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 3月19日
Date of Application:

REC'D 16 DEC 2004

出願番号 特願2004-079607
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2004-079607]

WIPO PCT

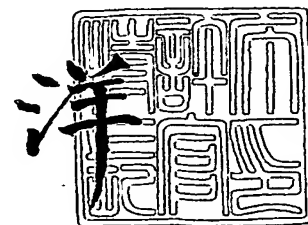
出願人 日本ゼオン株式会社
Applicant(s):

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 NZN104K
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B29C 41/00
C08L 13/00
A41D 13/10

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
【氏名】 児玉 和美

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
【氏名】 荒井 健次

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
【氏名】 鬼武 智美

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
【氏名】 太田 久紀

【特許出願人】
【識別番号】 000229117
【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

【代理人】
【識別番号】 100092934
【弁理士】
【氏名又は名称】 塚脇 正博

【選任した代理人】
【識別番号】 100078732
【弁理士】
【氏名又は名称】 大谷 保

【選任した代理人】
【識別番号】 100081765
【弁理士】
【氏名又は名称】 東平 正道

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-391914
【出願日】 平成15年11月21日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 153775
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0118738

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

共役ジエンゴムラテックスおよび有機過酸化物からなるディップ成形用組成物であって、該有機過酸化物の 10 時間半減期温度を X (℃) とし、該有機過酸化物のオクタノール-水分配係数を Y とした時、該有機過酸化物が下記式 (1) および (2) を満足するものであることを特徴とするディップ成形用組成物。

$$11 \geq Y \geq 2 \quad (1)$$

$$100 - 2Y \geq X \geq 70 - 2Y \quad (2)$$

【請求項 2】

共役ジエンゴムラテックスの固形分 100 重量部に対して、有機過酸化物 0.01～5 重量部を含有する請求項 1 記載のディップ成形用組成物。

【請求項 3】

共役ジエンゴムラテックスが、共役ジエン単量体 30～90 重量%、エチレン性不飽和酸単量体 0.5～10 重量% およびこれらと共重合可能な他の単量体 0～69.5 重量% からなる単量体混合物を乳化重合して得られたものである請求項 1 または 2 に記載のディップ成形用組成物。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかーに記載のディップ成形用組成物をディップ成形して得られるディップ成形品。

【請求項 5】

手袋である請求項 4 記載のディップ成形品。

【書類名】明細書

【発明の名称】ディップ成形用組成物及びディップ成形品

【技術分野】

【0001】

本発明は、ディップ成形用組成物及びディップ成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

ゴム手袋は、家事用、食品工業や電子部品製造業などの種々の工業用および医療用などに、幅広く使用されている。ゴム手袋には、長時間にわたり着用しても手が疲れないように、指の動きに合わせてより小さな力で手袋が伸びること（風合いがよいこと）、作業中に破れたりしないこと（十分な引張強度を有すること）など様々な特性が要求されている。

また、特に薄手のゴム手袋の場合、それを着用して指を動かしながら作業を継続すると、指の股部分に微小亀裂が発生してしまう（耐屈曲疲労性に劣る。）問題が発生することがあった。

【0003】

従来、引張強度が高く、耐油性にも優れるゴム手袋として、カルボキシ変性アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックスに硫黄および加硫促進剤を配合したディップ成形用組成物をディップ成形して得られるものが多用されている。

例えば、特許文献1には、カルボキシ変性アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、酸化亜鉛、硫黄および加硫促進剤を含有するディップ成形用組成物からディップ成形されたゴム手袋が開示されている。しかしながら、このような手袋は、風合いに優れるものの、引張強度が不十分で着用中に破れる懸念がある。

【0004】

また、特許文献2には、酸化亜鉛を含有しないで、カルボキシ変性アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックス、硫黄および加硫促進剤を含有するディップ成形用組成物からディップ成形された手袋が開示されている。このような手袋は、引張強度が高く着用中に破れる懸念が少ないものの、風合いが不十分である。

【0005】

さらに、特許文献3には、特定量のカルボキシル基を含有するアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックス、少量の酸化亜鉛、比較的多量の硫黄および加硫促進剤を含有するディップ成形用組成物からディップ成形されたゴム手袋が開示されている。しかしながら、このような手袋を着用して作業を継続した場合、手袋自体が着色して、その商品価値を著しく低下させる場合があった。

【0006】

加えて、上記のような硫黄および加硫促進剤を必須成分として配合したディップ成形用組成物を用いて、ディップ成形して得られるゴム手袋は、耐屈曲疲労性には比較的優れるものの、その手袋を着用して作業を継続した場合、手袋自体が着色して、その商品価値を著しく低下させる場合があった。

【0007】

一方、硫黄および加硫促進剤を用いずに、有機過酸化物を架橋剤として用いて、ディップ成形品を得る検討が行なわれている。

例えば、特許文献4には、天然ゴムや合成ゴムのラテックスに、ジクミルパーオキシドやジ-tert-ブチルパーオキシドなどの有機過酸化物を配合したディップ成形用組成物をディップ成形し、かなり高温の化学的に不活性な熔融塩バス中で架橋反応させて得られたディップ成形品が開示されている。しかしながら、このようなゴム手袋は、風合いが良好で、引張強度も十分であるものの、製造時に高温にさらされるので着色してしまったり、耐屈曲疲労性に劣り、2～3時間の着用により、指の股部分に微小亀裂が発生してしまったりする問題があった。

【0008】

【特許文献1】米国特許 5, 014, 362号明細書

【特許文献2】国際公開第WO97/48765号パンフレット

【特許文献3】国際公開第WO00/21451号パンフレット

【特許文献4】国際公開第WO01/77210号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、上記事情に鑑み、風合いが良好で、引張強度に優れ、かつ耐屈曲疲労性に優れるディップ成形品であり、それを着用して作業を継続しても成形品自体の着色が発生しにくいディップ成形品および該ディップ成形品を与え得るディップ成形用組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者等は、有機過酸化物を架橋剤として用いて得られるディップ成形品に着目して、鋭意検討した結果、共役ジエンゴムラテックスおよび特定の有機過酸化物からなるディップ成形用組成物を用いると、上記目的を達成できることを見出し、この知見に基づき、本発明を完成した。

かくして、本発明によれば、共役ジエンゴムラテックスおよび有機過酸化物からなるディップ成形用組成物であって、該有機過酸化物の10時間半減期温度をX(℃)とし、該有機過酸化物のオクタノール-水分分配係数をYとした時、該有機過酸化物が下記式(1)および(2)を満足するものであることを特徴とするディップ成形用組成物が提供される。

$$11 \geq Y \geq 2 \quad (1)$$

$$100 - 2Y \geq X \geq 70 - 2Y \quad (2)$$

また、本発明によれば、前記のディップ成形用組成物をディップ成形して得られるディップ成形品が提供される。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、風合いが良好で、引張強度に優れ、かつ耐屈曲疲労性に優れるディップ成形品であり、それを着用して作業を継続しても成形品自体の着色が発生しにくいディップ成形品および該ディップ成形品を与え得るディップ成形用組成物が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のディップ成形用組成物は、共役ジエンゴムラテックスおよび特定の有機過酸化物からなる。

【0013】

(共役ジエンゴムラテックス)

本発明で用いる共役ジエンゴムラテックスとしては、共役ジエン単量体単位を含有する共役ジエンゴムのラテックスであれば特に制限されないが、例えば、天然ゴムラテックスおよび共役ジエン単量体を必須で含む単量体を乳化重合して得られる合成ゴムラテックスが挙げられる。なかでも、ディップ成形品の諸特性を任意に調整できる点から、合成ゴムラテックスが好ましく使用できる。

【0014】

合成ゴムラテックスとしては、共役ジエン単量体、エチレン性不飽和酸単量体およびこれらと共重合可能な他の単量体からなる単量体混合物を乳化重合して得られる共役ジエンゴムラテックスが好ましい。エチレン性不飽和酸単量体を必須で用いると、引張強度により優れるディップ成形品が得られる。

【0015】

共役ジエン単量体としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメ

チルー 1, 3-ブタジエン、2-エチルー 1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンおよびクロロプレンなどが挙げられる。なかでも、1, 3-ブタジエンおよびイソプレンが好ましく、1, 3-ブタジエンがより好ましい。これらの共役ジエン単量体は単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

共役ジエン単量体の使用量は、全単量体に対して、好ましくは 30~90 重量%、より好ましくは 50~84 重量%、特に好ましくは 55~81 重量%である。この量が少なすぎると風合いに劣る傾向があり、逆に多すぎると引張強度に劣る傾向がある。

【0016】

エチレン性不飽和酸単量体としては、例えば、カルボン酸基含有エチレン性不飽和単量体、スルホン酸基含有エチレン性不飽和単量体、リン酸基含有エチレン性不飽和単量体などが挙げられる。

カルボン酸基含有エチレン性不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸及びその無水物；マレイン酸メチル、イタコン酸メチル等のエチレン性不飽和多価カルボン酸の部分エステル化物などが挙げられる。

スルホン酸基含有エチレン性不飽和単量体としては、例えば、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ) アリルスルホン酸、(メタ) アクリル酸-2-スルホン酸エチル、2-アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸などが挙げられる。

リン酸基含有エチレン性不飽和単量体としては、例えば、(メタ) アクリル酸-3-クロロ-2-リン酸プロピル、(メタ) アクリル酸-2-リン酸エチル、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンリン酸などが挙げられる。

これらのエチレン性不飽和酸単量体は、アルカリ金属塩又はアンモニウム塩として用いることもでき、単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることもできる。

上記のエチレン性不飽和酸単量体のなかでも、カルボン酸基含有エチレン性不飽和単量体が好ましく、エチレン性不飽和モノカルボン酸がより好ましく、メタクリル酸が特に好ましく用いることができる。

【0017】

エチレン性不飽和酸単量体の使用量は、全単量体に対して、好ましくは 0.5~10 重量%、より好ましくは 1~9 重量%、特に好ましくは 2~8 重量%である。この量が少なすぎると引張強度に劣る傾向があり、逆に多すぎると風合いに劣る傾向がある。

【0018】

共役ジエン単量体およびエチレン性不飽和酸単量体と共重合可能な他の単量体としては、特に制限されるものではないが、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、モノメチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-クロロプロペンニトリル、2-ブテンニトリルなどのエチレン性不飽和ニトリル単量体；アクリルアミド、メタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等のエチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体；(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシルなどのエチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル単量体；エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンなどのオレフィン単量体；メチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテルなどのビニルエーテル単量体；酢酸アリル、酢酸メタリル、塩化アリル、塩化メタリルなどの(メタ) アリル化合物；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシリル化合物；ビニルピリジン、N-ビニルピロリド

ンなどを挙げることができる。これらは、単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

これらの他の単量体のなかでも、芳香族ビニル単量体、エチレン性不飽和ニトリル単量体、およびエチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体が好ましく使用できる。引張強度により優れるディップ成形品が得られる点で、芳香族ビニル単量体およびエチレン性不飽和ニトリル単量体が好ましく、さらに耐油性にも優れるディップ成形品が得られる点で、エチレン性不飽和ニトリル単量体がより好ましく使用できる。

【0019】

上記の他の単量体の使用量は、全単量体に対して、好ましくは0～69.5重量%、より好ましくは7～49重量%、特に好ましくは11～43重量%である。この使用量範囲であれば、引張強度、耐油性および風合いを良好に維持できる。

【0020】

本発明で用いることができる合成ゴムラテックスは、上記の単量体混合物を乳化重合して得られるものである。乳化重合方法としては、従来公知の方法を特に制限なく採用できる。

【0021】

上記の単量体混合物を乳化重合するに際し、通常用いられる、乳化剤、重合開始剤、分子量調整剤等の重合副資材を使用することができる。これら重合副資材の添加方法は特に限定されず、初期一括添加法、分割添加法、連続添加法などいずれの方法でも採用することができる。

【0022】

乳化剤としては、特に限定されないが、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、高級アルコールの硫酸エステル塩等のアニオン性乳化剤；ポリエチレングリコールアルキルエーテル型、ポリエチレングリコールアルキルエステル型、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル型等のノニオン性乳化剤；アニオン部分としてカルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸塩又はリン酸エステル塩等を、カチオン部分としてアミン塩又は第4級アンモニウム塩等を持つ両性乳化剤等を挙げることができる。なかでも、アニオン性乳化剤が好ましく使用できる。

乳化剤の使用量は、全単量体100重量部に対して、通常、0.5～10重量部、好ましくは1～8重量部、より好ましくは2～5重量部である。

【0023】

重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過リン酸カリウム、過酸化水素等の無機過酸化物；*t*-ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、*p*-メンタンハイドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、アセチルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサニルカルボニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル等のアゾ化合物等を挙げることができる。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で、あるいは2種類以上を組み合わせる使用することができる。過酸化物は重亜硫酸ナトリウム等の還元剤と組み合わせて、レドックス系重合開始剤として使用することもできる。重合開始剤としては、無機または有機の過酸化物が好ましく、無機過酸化物がより好ましく、過硫酸塩が特に好ましく使用できる。

重合開始剤の使用量は、全単量体100重量部に対して、通常、0.01～2重量部、好ましくは0.05～1.5重量部である。

【0024】

分子量調整剤は、特に限定されないが、例えば、 α -メチルスチレンダイマー；*t*-ブチルメルカプタン、*n*-ブチルメルカプタン、オクチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、塩化メチレン、臭化メチレン等のハロゲン化炭化水素；テトラエチル

チウラムダイサルファイド、ジペンタメチレンチウラムダイサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンダイサルファイド等の含硫黄化合物等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種類以上組み合わせ併用することもできる。なかでも、メルカプタン類が好ましく、トードデシルメルカプタンがより好ましく使用できる。

分子量調整剤の使用量は、その種類によって異なるが、全単量体100重量部に対して、好ましくは0.1~0.8重量部、より好ましくは0.2~0.7重量部の範囲である。

【0025】

単量体の添加方法としては、例えば、反応容器に使用する単量体を一括して添加する方法、重合の進行に従って連続的または断続的に添加する方法、単量体の一部を添加して特定の転化率まで反応させ、その後、残りの単量体を連続的または断続的に添加して重合する方法等が挙げられ、いずれの方法を採用してもよい。単量体を混合して連続的または断続的に添加する場合、混合物の組成は、一定としても、あるいは変化させてもよい。

また、各単量体は、使用する各種単量体を予め混合してから反応容器に添加しても、あるいは別々に反応容器に添加してもよい。

【0026】

乳化重合は、通常、水中で行なわれる。水の使用量は、全単量体100重量部に対して、通常、80~500重量部、好ましくは100~200重量部である。

【0027】

さらに、必要に応じて、キレート剤、分散剤、pH調整剤、脱酸素剤、粒子径調整剤等の重合副資材を用いることができ、これらは種類、使用量とも特に限定されない。

【0028】

重合温度は特に限定されないが、通常、0~95℃、好ましくは5~70℃である。

【0029】

以上のように単量体混合物を乳化重合し、所定の重合転化率に達した時点で、重合系を冷却したり、重合停止剤を添加したりして、重合反応を停止する。

重合反応を停止する際の重合転化率は、好ましくは90重量%以上、より好ましくは93重量%以上である。

【0030】

重合反応を停止した後、所望により、未反応の単量体を除去し、固形分濃度やpHを調整して合成ゴムラテックスを得る。

【0031】

本発明で用いる共役ジエンゴムラテックスには、必要に応じて、老化防止剤、防腐剤、抗菌剤、分散剤、紫外線吸収剤、pH調整剤などを適宜添加してもよい。

【0032】

(有機過酸化物)

本発明においては、有機過酸化物の10時間半減期温度をX(℃)とし、該有機過酸化物のオクタノール-水分配係数をYとした時、下記式(1)および(2)を満足する有機過酸化物を用いることを特徴とする。

$$11 \geq Y \geq 2 \quad (1)$$

$$100 - 2Y \geq X \geq 70 - 2Y \quad (2)$$

かかる有機過酸化物の中でも下記式(3)および(4)を満足するものが好ましく、下記式(5)および(6)を満足するものがより好ましい。

$$10 \geq Y \geq 2 \quad (3)$$

$$95 - 2Y \geq X \geq 72 - 2Y \quad (4)$$

$$7 \geq Y \geq 2 \quad (5)$$

$$88 - 2Y \geq X \geq 74 - 2Y \quad (6)$$

前記の規定を満足しない有機過酸化物を用いると、本発明の効果を得ることができない。

【0033】

10時間半減期温度(℃)は、加熱による有機過酸化物の分解反応により、当初の有機過酸化物の量が10時間で半分になる時の温度をいう。

この温度が低いほど分解しやすく、高いほど分解しにくいことを示す。

【0034】

オクタノールー水分配係数とは、対象とする化合物の1-オクタノールへの溶解濃度を C_o ($\mu\text{g}/\text{ml}$)とし、該化合物の水への溶解濃度を C_w ($\mu\text{g}/\text{ml}$)とした時、 $\log(C_o/C_w)$ で計算される数値であり、該化合物の親水性-親油性バランスを表すものである。

なお、本発明においては、オクタノールー水分配係数として、有機過酸化物の構造に基づき、ソフトウェア ACD/LogP DB (version 6.00: Advanced Chemistry Development, Inc. 製) により計算される数値を用いる。

【0035】

本発明で用いる有機過酸化物の具体例を以下に例示する。なお、括弧内に各有機過酸化物の10時間半減期温度(X:℃)とオクタノールー水分配係数(Y)を併記する。

ジベンゾイルパーオキサイド (X=73.6、Y=3.46)

ベンゾイル(3-メチルベンゾイル)パーオキサイド (X=73.1、Y=3.93)

ジ-n-オクタノイルパーオキサイド (X=61.5、Y=6.34)

1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (X=65.3、Y=6.34)

t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (X=69.9、Y=5.65)

ジ(4-メチルベンゾイル)パーオキサイド (X=70.6、Y=4.39)

t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (X=72.1、Y=4.59)

t-ブチルパーオキシイソブチレート (X=77.3、Y=2.46)

1, 1-ジ(t-ブチルパーオキシ)-2-メチル-シクロヘキサン (X=83.2、Y=5.88)

ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)パーオキサイド (X=59.4、Y=6.31)

2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン (X=66.2、Y=8.87)

ジラウロイルパーオキサイド (X=61.6、Y=10.6)

有機過酸化物としては、得られたディップ成形品の物性バランスに優れる点で、ジベンゾイルパーオキサイドが好ましく使用できる。

【0036】

前記の規定を満足しない有機過酸化物としては、例えば、ジクミルパーオキサイド (X=116.4、Y=5.71)、ジ-t-ブチルパーオキサイド (X=123.7、Y=3.19) などが例示される。

【0037】

(ディップ成形用組成物)

本発明のディップ成形用組成物は、前記共役ジエンゴムラテックスおよび前記の有機過酸化物からなる。

有機過酸化物の含有量は、前記共役ジエンゴムラテックスの固形分100重量部に対して、好ましくは0.01~5重量部、より好ましくは0.05~3重量部、特に好ましくは0.1~2重量部である。この量が少なすぎると耐屈曲疲労性に劣る傾向があり、逆に多すぎると風合いおよび引張強度に劣る傾向にある。

【0038】

有機過酸化物の共役ジエンゴムラテックスへの添加方法としては、特に制限されないが、例えば、(1)粉末状または液状の有機過酸化物を共役ジエンゴムラテックスに添加する方法、(2)有機過酸化物を溶解した有機溶剤溶液を共役ジエンゴムラテックスに添加する方法、(3)有機過酸化物を溶解した有機溶剤溶液を、乳化剤を用いて、水中で乳化

して得られた乳化物を共役ジエンゴムラテックスに添加する方法、などが採用できる。なお、有機過酸化物は、取り扱いを容易にする目的で、予め無機充填剤と混合して粉末状にしたものも用いることができる。

【0039】

前記の有機過酸化物を溶解させる有機溶剤としては、該有機過酸化物を溶解し得るものであれば特に制限されず、例えば、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、酢酸エチル、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの沸点が200℃未満の有機溶剤；ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-（2-エチルヘキシル）フタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジメチルイソフタレート、ジ-（2-エチルヘキシル）テトラヒドロフタレート、ジブチルアジペート、ジメチルアジペート、ジ-（2-エチルヘキシル）アジペート、ジイソブチルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジ-n-オクチルアジペート、ジ-n-デシルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジブチルジグリコールアジペート、ジ-（ブトキシエトキシエチル）アジペート、ジ-（2-エチルヘキシル）アゼレート、ジ-n-ヘキシルアゼレート、トリ-（2-エチルヘキシル）トリメリテート、トリ-n-オクチルトリメリテート、トリイソオクチルトリメリテート、グリセリルモノオレート、メチルアセチルリシノレート、ブチルアセチルリシノレート、n-ブチルスチアレート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ-（2-エチルヘキシル）ホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェートなどの沸点が200℃以上の有機溶剤；が挙げられる。

また、有機過酸化物を有機溶剤に溶解させる際には、該有機過酸化物の分解が急激に起こらない範囲内であれば、加温して行なうこともできる。

有機過酸化物を有機溶剤に溶解させる濃度は、特に限定されないが、通常、5～60重量%、好ましくは8～50重量%である。この濃度が低すぎると、得られたディップ成形品から有機溶剤を除去するのが困難になったり、該成形品中に多量に残留して、引張強度を低下させたりする傾向がある。逆に濃度が高すぎる溶液の調製は困難な傾向にある。

【0040】

有機過酸化物を添加する際の共役ジエンゴムラテックスのpHは、8.5以上とすることが好ましく、9～11の範囲とすることが好ましい。この範囲のpHであれば、添加の際の粗大凝集物の発生が抑制できる点で好ましい。

【0041】

本発明のディップ成形用組成物は、前記の有機過酸化物を架橋剤として含有するものである。該組成物に、通常使用される、硫黄および／または加硫促進剤を配合すると得られたディップ成形品の物性バランスが悪化する傾向にある。

従って、硫黄の配合量は、前記共役ジエンゴムラテックスの固形分100重量部に対して、0.5重量部以下とするのが好ましく、0.3重量部以下とするのがより好ましい。

また、加硫促進剤の配合量は、前記共役ジエンゴムラテックスの固形分100重量部に対して、0.3重量部以下とすることが好ましく、0.1重量部以下とすることがより好ましい。ディップ成形品の物性バランスを考慮すると、硫黄および加硫促進剤を配合しないことが最も好ましい。

【0042】

本発明のディップ成形用組成物には、本発明の効果を実質的に阻害しない範囲であれば、酸化亜鉛を配合することができる。酸化亜鉛の配合量は、前記共役ジエンゴムラテックスの固形分100重量部に対して、2重量部以下とするのが好ましく、1重量部以下とするのがより好ましく、0.6重量部以下とするのが特に好ましい。

沸点が200℃以上の有機溶剤に有機過酸化物を溶解させて、ディップ成形用組成物に配合した場合、得られたディップ成形品中に該有機溶剤が残留して、ディップ成形品の引張強度を低下させる傾向にある。この場合には、沸点が200℃以上の有機溶剤の含有量にも影響されるが、酸化亜鉛を、前記共役ジエンゴムラテックスの固形分100重量部に

対して、好ましくは0.1～1重量部、より好ましくは0.2～0.6重量部配合すると、風合いと引張強度とのバランスに優れるディップ成形品が得られる。

【0043】

本発明のディップ成形用組成物には、さらに、ディップ成形用組成物に通常配合される無機顔料、着色剤、分散剤、pH調整剤、湿潤剤、防腐剤、抗菌剤、ワックス、サイズ剤などの添加剤を適宜配合することができる。

【0044】

ディップ成形用組成物の固形分濃度は、好ましくは20～40重量%、より好ましくは25～35重量%である。

ディップ成形用組成物のpHは、8.5以上とすることが好ましく、9～11の範囲とすることがより好ましい。

上記範囲の固形分濃度およびpHのディップ成形用組成物を用いると、均一な膜厚を有するディップ成形品が容易に製造される。

【0045】

(ディップ成形品)

本発明のディップ成形品は、前記のディップ成形用組成物をディップ成形して得られる。

ディップ成形方法としては、従来公知のディップ成形方法を採用でき、例えば、直接浸漬法、アノード凝着浸漬法、ティーク凝着浸漬法などが挙げられる。なかでも、均一な厚みを有するディップ成形品が得られやすい点で、アノード凝着浸漬法が好ましい。

【0046】

アノード凝着浸漬法の場合、例えば、ディップ成形用型を凝固剤溶液に浸漬して、該型表面に凝固剤を付着させた後、それをディップ成形用組成物に浸漬して、該型表面にディップ成形層を形成する。

【0047】

ディップ成形用型としては、例えば、磁器製、ガラス製、金属製、プラスチック製など種々のものが使用できる。型の形状は、最終製品であるディップ成形品の形状に合わせたものを使用すればよい。ディップ成形品が手袋の場合、ディップ成形用型の形状は、手首から指先までの形状のもの、肘から指先までの形状のもの等、種々の形状のものを用いることができる。また、ディップ成形用型の表面は、例えば、光沢加工、半光沢加工、非光沢加工、織り柄模様加工などの表面加工が、その型表面全体または部分的に施されていてよい。

【0048】

凝固剤としては、例えば、塩化バリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウムなどのハロゲン化金属；硝酸バリウム、硝酸カルシウム、硝酸亜鉛などの硝酸塩；酢酸バリウム、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛など酢酸塩；硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウムなどの硫酸塩などが挙げられる。なかでも、塩化カルシウム、硝酸カルシウムが好ましい。

凝固剤は、通常、水、アルコール、またはそれらの混合物の溶液として使用する。凝固剤濃度は、通常、5～70重量%、好ましくは10～50重量%である。

【0049】

得られたディップ成形層は、通常、加熱処理を施し架橋する（架橋工程）。

加熱処理を施す前に、水、好ましくは30～70℃の温水、に1～60分程度浸漬し、水溶性不純物（例えば、余剰の乳化剤や凝固剤など）を除去してもよい。この操作は、ディップ成形層を加熱処理した後に行ってもよいが、より効率的に水溶性不純物を除去できる点から、熱処理前に行うのが好ましい。

【0050】

このようにして得られたディップ成形層は、70～150℃、好ましくは80～140℃の温度で、5～120分間の加熱処理を施し、架橋する。

ディップ成形層が多量の水分を含んでいる場合には、架橋工程の前に、40～100℃

で、5～60分間の乾燥工程を加えることもできる。

加熱の方法としては、赤外線や熱空気による外部加熱または高周波による内部加熱による方法が採用できる。なかでも、熱空気による加熱が好ましい。

【0051】

架橋したディップ成形層をディップ成形用型から脱着することによって、ディップ成形品が得られる。脱着方法は、手で成形用型から剥がしたり、水圧や圧縮空気の圧力により剥がしたりする方法が採用できる。

【0052】

脱着後、さらに60～120℃の温度で、10～120分の加熱処理（後架橋工程）を行ってもよい。

【0053】

ディップ成形品は、さらに、その内側および／または外側の表面に、塩素化処理やコーティング処理などによる表面処理層を形成してあってもよい。

【0054】

本発明のディップ成形品は、厚みが約0.1～約3ミリのものが製造でき、特に厚みが0.1～0.3ミリの薄手のものに好適に使用できる。具体的には、哺乳瓶用乳首、スポイト、導管、水枕などの医療用品；風船、人形、ボールなどの玩具や運動具；加圧成形用バッグ、ガス貯蔵用バッグなどの工業用品；手術用、家庭用、農業用、漁業用および工業用の手袋；指サックなどが挙げられる。手袋の場合、サポート型であっても、アンサポート型であってもよい。上記のなかでも、薄手の手術用手袋に好適である。

【実施例】

【0055】

以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、これらの例における部および％は、特に断りのない限り重量基準である。

【0056】

（製造例1：NBRラテックスの製造）

重合反応器に、アクリロニトリル28部、1,3-ブタジエン66部、メタクリル酸6部、*t*-ドデシルメルカプタン0.3部、イオン交換水132部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3部、 β -ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩0.5部、過硫酸カリウム0.3部及びエチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩0.05部を仕込み、重合温度を37℃に保持して重合を開始した。

重合転化率が60%になった時点で、*t*-ドデシルメルカプタン0.15部を添加して、重合温度を40℃に昇温し、その後、重合転化率が80%になった時点で、*t*-ドデシルメルカプタン0.15部を添加して重合反応を継続し、重合転化率が94%に達するまで反応させた。その後、重合停止剤としてジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム0.1部を添加して重合反応を停止した。

得られた共重合体ラテックスから未反応単量体を除去した後、共重合体ラテックスのpH及び固形分濃度を調整して、固形分濃度40%、pH8の共役ジエンゴムラテックスAを得た。

【0057】

（製造例2：SBRラテックスの製造）

重合反応器に、スチレン42部、1,3-ブタジエン54部、メタクリル酸4部、*t*-ドデシルメルカプタン0.3部、イオン交換水132部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3部、 β -ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩0.5部、過硫酸カリウム0.3部及びエチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩0.05部を仕込み、重合温度を60℃に保持して重合を開始した。

重合転化率が60%になった時点で、*t*-ドデシルメルカプタン0.15部を添加して、重合温度を70℃に昇温し、その後、重合転化率が80%になった時点で、*t*-ドデシルメルカプタン0.15部を添加して重合反応を継続し、重合転化率が95%に達するま

で反応させた。その後、重合停止剤としてジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム 0.1 部を添加して重合反応を停止した。

得られた共重合体ラテックスから未反応単量体を除去した後、共重合体ラテックスの pH 及び固形分濃度を調整して、固形分濃度 40%、pH 8 の共役ジェンゴムラテックス B を得た。

【0058】

(実施例 1)

トルエン 10 部にジベンゾイルパーオキサイド 5 部を添加し、45℃で溶解した。攪拌しながら、該溶液に、1.7%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液 15 部を添加して、ジベンゾイルパーオキサイドの乳化物を得た。

共役ジェンゴムラテックス A に 5%水酸化カリウム水溶液を添加し、pH を 10 に調整し、45℃に加温しながら、このラテックスに、ラテックス固形分 100 部に対して、ジベンゾイルパーオキサイド 1 部になる量の前記乳化物を添加した。さらにイオン交換水を添加して、固形分濃度が 30%、pH が 10 のディップ成形用組成物を得た。

【0059】

硝酸カルシウム 20 部、ノニオン性乳化剤のポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル 0.05 部及び水 80 部を混合した凝固剤水溶液に手袋型を 5 秒浸漬し、引き上げた後、50℃で 10 分間乾燥して、凝固剤を手袋型に付着させた。

次に、凝固剤の付着した手袋型を、上記のディップ成形用組成物に 6 秒間浸漬し、引き上げた後、そのディップ成形層が形成された手袋型を 50℃で 10 分間乾燥し、次いで 40℃の温水に 3 分間浸漬して、水溶性不純物を溶出させた。

次いで、その手袋型を 70℃で 10 分間乾燥し、引続き、120℃で 20 分間加熱処理してディップ成形層を架橋させた。最後に架橋したディップ成形層を手袋型から剥し、厚みが 0.1 mm のゴム手袋を得た。

【0060】

得られたゴム手袋の物性を以下に示す方法で評価し、その結果を表 1 に示す。

(風合い、引張強度および伸び)

得られたゴム手袋から、ダンベル変形 2 号 (小型) を用いて、ダンベル形状の試験片を作製した。

前記試験片を、引張速度 500 mm/分 で引っ張り、伸び率が 300% の時の引張応力 (Md 300% : MPa)、破断時の引張強度 (MPa) および破断時の伸び (%) を測定した。

Md 300% が小さいほど、風合いに優れている。

(耐屈曲疲労性)

得られたゴム手袋を被験者 10 人が着用し、軽作業を行なった。

ゴム手袋を着用した後、1 時間経過する毎に、ゴム手袋の指の股部分を観察し、微小亀裂の発生の有無を確認した。

各被験者のゴム手袋に微小亀裂が発生するまでの時間を測定した後、最短および最長の時間を除き、単純平均した時間で示す。なお、この着用試験は、最大 6 時間まで行なった。

前記の時間が長い程、耐屈曲疲労性に優れることを示す。

(銅イオン変色性)

得られたゴム手袋を 3%硫酸銅水溶液に 30 秒間浸漬し、1 時間後のゴム手袋の変色度合いを目視にて判定し、以下のように示す。

ゴム手袋は変色していない : ○

ゴム手袋の変色が認められる : ×

上記試験で変色が認められるゴム手袋は、それを長時間に亘って着用した際に、ゴム手袋自体が着色し易い。

【0061】

(実施例 2)

ジベンゾイルパーオキシドの添加量を、ラテックス固形分100部に対して、0.5部に変更する以外は、実施例1と同様にして、ゴム手袋を得た。

【0062】**(実施例3)**

共役ジエンゴムラテックスAに5%水酸化カリウム水溶液を添加し、pH10に調整した後、イオン交換水を添加して固形分濃度を30%に調整した。このラテックス固形分100部に、ジベンゾイルパーオキシド1部を添加してディップ成形用組成物を得た。

このディップ成形用組成物を用い、架橋条件を120℃で30分間に変更する以外は、実施例1と同様にしてゴム手袋を得た。

この手袋の物性を評価し、その結果を表1に示す。

【0063】**(実施例4)**

共役ジエンゴムラテックスAに代えて共役ジエンゴムラテックスBを用い、架橋条件を120℃で30分間に変更する以外は、実施例1と同様にしてゴム手袋を得た。

この手袋の物性を評価し、その結果を表1に示す。

【0064】**(比較例1)**

ジベンゾイルパーオキシドに代えて、ジクミルパーオキシドを用いる以外は、実施例1と同様にしてゴム手袋を得た。

この手袋の物性を評価し、その結果を表1に示す。

(比較例2)

ジベンゾイルパーオキシドに代えて、ジサクシニックアシドパーオキシドを用いる以外は、実施例1と同様にしてゴム手袋を得た。

この手袋の物性を評価し、その結果を表1に示す。

(比較例3)

ジベンゾイルパーオキシドに代えて、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシドを用いる以外は、実施例1と同様にしてゴム手袋を得た。

この手袋の物性を評価し、その結果を表1に示す。

【0065】**(比較例4)**

硫黄1.5部、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛塩1部、酸化亜鉛1部、酸化チタン1.5部、水酸化カリウム0.03部および水5.03部を混合して、固形分濃度50%の加硫剤溶液10.06部を調製した。

共役ジエンゴムラテックスAの固形分100部に対して、前記の加硫剤溶液10.06部を添加した後、5%水酸化カリウム水溶液およびイオン交換水を添加して、pHが10、固形分濃度が30%のディップ成形用組成物を得た。

上記のディップ成形用組成物を用いる以外は、実施例1と同様にしてゴム手袋を得た。

この手袋の物性を評価し、その結果を表1に示す。

【0066】

【表1】

表1	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
配合処方(部)								
共役ジエンゴムラテックス種類	A	A	A	B	A	A	A	A
ラテックス固形分	100	100	100	100	100	100	100	100
有機過酸化物	1	0.5	1	1	—	—	—	—
ジベンゾイルパーオキサイド	—	—	—	—	1	—	—	—
ジクミルパーオキサイド	—	—	—	—	—	1	—	—
ジサクシニックアジドパーオキサイド	—	—	—	—	—	—	1	—
2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド	—	—	—	—	—	—	—	1.5
硫黄	—	—	—	—	—	—	—	1
加硫促進剤	—	—	—	—	—	—	—	1
酸化亜鉛	—	—	—	—	—	—	—	1.5
酸化チタン	—	—	—	—	—	—	—	—
有機過酸化物の特性								
10時間半減期温度(°C)	73.6	73.6	73.6	73.6	116.4	65.9	52.8	—
オクタノール-水分分配係数	3.46	3.46	3.46	3.46	5.72	-0.42	5.37	—
ディップ成形品の特性								
300%Md(MPa)	2.3	2.2	2.4	3.1	2.1	2.4	2.2	6.1
引張強度(MPa)	27	26	30	24	28	29	28	27
伸び(%)	660	650	670	520	660	640	650	530
銅イオン変色性	○	○	○	○	○	○	○	×
耐屈曲疲労性(時間)	6以上	6以上	6以上	6以上	2.5	2	2.5	6以上

【0067】

表1から次のようなことがわかる。

本発明で規定する範囲から外れる有機過酸化物を用いて得られたゴム手袋は、耐屈曲疲

劣性に劣り、2～3時間の着用で、指の股部分に亀裂が発生してしまう（比較例1～3）。

硫黄、加硫促進剤および酸化亜鉛を配合したディップ成形用組成物を用いて得られたゴム手袋は、風合いに劣り、それを着用して作業を継続した場合に、ゴム手袋自体が着色し易いものである（比較例4）。

これらの比較例に対して、本発明のディップ成形用組成物を用いて得られたゴム手袋は、風合いが良好で、引張強度に優れ、かつ耐屈曲疲労性に優れるディップ成形品であり、それを着用して作業を継続しても手袋自体の着色が発生しにくいものである（実施例1～4）。

【0068】

（実施例5）

ジブチルフタレート43部にジベンゾイルパーオキサイド5部を添加し、45℃で溶解した。攪拌しながら、該溶液に、1.7%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液48部を添加して、ジベンゾイルパーオキサイドの乳化物を得た。

共役ジェンゴムラテックスAに5%水酸化カリウム水溶液を添加し、pHを10に調整し、45℃に加温しながら、このラテックスに、ラテックス固形分100部に対して、ジベンゾイルパーオキサイド0.5部になる量の前記乳化物を添加した。さらにイオン交換水を添加して、固形分濃度が30%、pHが10のディップ成形用組成物を得た。

上記のディップ成形用組成物を用いる以外は、実施例1と同様にして、ゴム手袋を得た。この手袋の物性を測定し、その結果を表2に示す。

【0069】

（実施例6）

ジブチルジグリコールアジペート21部にジベンゾイルパーオキサイド3部を添加し、45℃で溶解した。攪拌しながら、該溶液に、1.7%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液24部を添加して、ジベンゾイルパーオキサイドの乳化物を得た。

また、酸化亜鉛5部をイオン交換水5部に分散して、酸化亜鉛水分散液を得た。

共役ジェンゴムラテックスAに5%水酸化カリウム水溶液を添加し、pHを10に調整し、45℃に加温しながら、このラテックスに、ラテックス固形分100部に対して、ジベンゾイルパーオキサイド0.3部になる量の前記乳化物および酸化亜鉛0.5部になる量の酸化亜鉛水分散液を添加した。さらにイオン交換水を添加して、固形分濃度が30%、pHが10のディップ成形用組成物を得た。

上記のディップ成形用組成物を用いる以外は、実施例1と同様にして、ゴム手袋を得た。この手袋の物性を測定し、その結果を表2に示す。

【0070】

（実施例7）

ジブチルジグリコールアジペート39部にジベンゾイルパーオキサイド5部を添加し、45℃で溶解した。攪拌しながら、該溶液に、1.7%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液44部を添加して、ジベンゾイルパーオキサイドの乳化物を得た。

また、酸化亜鉛5部をイオン交換水5部に分散して、酸化亜鉛水分散液を得た。

共役ジェンゴムラテックスAに5%水酸化カリウム水溶液を添加し、pHを10に調整し、45℃に加温しながら、このラテックスに、ラテックス固形分100部に対して、ジベンゾイルパーオキサイド0.5部になる量の前記乳化物および酸化亜鉛0.5部になる量の酸化亜鉛水分散液を添加した。さらにイオン交換水を添加して、固形分濃度が30%、pHが10のディップ成形用組成物を得た。

上記のディップ成形用組成物を用いる以外は、実施例1と同様にして、ゴム手袋を得た。この手袋の物性を測定し、その結果を表2に示す。

【0071】

【表 2】

表 2

	実施例		
	5	6	7
配合処方(部)			
共役ジエンゴムラテックス種類	A	A	A
ラテックス固形分	100	100	100
有機過酸化物			
ベンゾイルパーオキサイド	0.5	0.3	0.5
有機溶剤			
ジブチルフタレート	4.3	—	—
ジブチルジグリコールアジペート	—	2.1	3.9
酸化亜鉛	—	0.5	0.5
ディップ成形品の特性			
300%Md(MPa)	1.6	2.4	2.5
引張強度(MPa)	24	25	26
伸び(%)	750	680	710
銅イオン変色性	○	○	○
耐屈曲疲労性(時間)	6以上	6以上	6以上

【0072】

表 2 から以下のようなことがわかる。

高沸点の有機溶剤に溶解した有機過酸化物を配合した本発明のディップ成形用組成物を用いると、物性バランスに優れるゴム手袋が得られている（実施例 5）。

高沸点の有機溶剤に溶解した有機過酸化物および酸化亜鉛を配合した本発明のディップ成形用組成物を用いると、物性バランスに優れるゴム手袋が得られている（実施例 6 および 7）。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 風合いが良好で、引張強度に優れ、かつ屈曲疲労性に優れるディップ成形品であり、それを着用して作業を継続しても成形品自体の着色が発生しにくいディップ成形品および該ディップ成形品を与え得るディップ成形用組成物を提供すること。

【解決手段】 共役ジエンゴムラテックスおよび有機過酸化物からなるディップ成形用組成物であって、該有機過酸化物の10時間半減期温度をX(℃)とし、該有機過酸化物のオクタノール-水分配係数をYとした時、該有機過酸化物が下記式(1)および(2)を満足するディップ成形用組成物、ならびに該組成物より得られるディップ成形品。

$$11 \geq Y \geq 2 \quad (1)$$

$$100 - 2Y \geq X \geq 70 - 2Y \quad (2)$$

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-079607
受付番号	50400455301
書類名	特許願
担当官	岩谷 貴志郎 7746
作成日	平成16年 3月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 3月19日

特願 2 0 0 4 - 0 7 9 6 0 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 9 1 1 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

氏 名

日本ゼオン株式会社